

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067824

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

---

(51)Int.Cl. C08F210/18  
C08L 23/08

---

(21)Application number : 09- 226841 (71)Applicant : MITSUI  
PETROCHEM IND  
LTD(22)Date of filing : 22.08.1997 (72)Inventor : KAWASAKI  
MASAAKI  
MINAMI SHUJI  
TOJO TETSUO

---

**(54) HIGHER ALPHA-OLEFIN COPOLYMER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a higher  $\alpha$ -olefin copolymer excellent in weather resistance, ozone resistance, thermal aging resistance and low-temperature properties and also excellent in dynamic properties such as flex resistance.

**SOLUTION:** This copolymer is the one comprising ethylene, a 6-20C higher  $\alpha$ -olefin and a nonconjugated polyene and having an ethylene to  $\alpha$ -olefin molar ratio of 50/50 to 5/95, an iodine value of 2-40, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 1.0-10dl/g (as measured in decalin at 135° C) and a degree of crystallinity of 5% or below (as measured by X-ray diffractometry) and is used for vibration-damping rubbers, rubber rolls, covering materials for vibrating members, tires, belts, or resin modifiers.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 22.08.1997

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of  
application other than the  
examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number] 2980071

[Date of registration] 17.09.1999

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67824

(43) 公開日 平成10年 (1998) 3月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C08F210/18  
C08L 23/08

識別記号

F I  
C08F210/18  
C08L 23/08

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平9-226841  
(62) 分割の表示 特願昭63-253194の分割  
(22) 出願日 昭和63年 (1988) 10月7日

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 川崎 雅昭  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 南 修治  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 東條 哲夫  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性に優れ、しかも耐屈曲性などの動的特性に優れた高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を得る。

【解決手段】 エチレン、炭素数6~20の高級 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンの共重合体であって、

(a) エチレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) が50/50~5/95、(b) ヨウ素価が2~40、(c) デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0~10dl/g、(d) X線による結晶化度が5%以下である防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン、炭素数6～20の高級 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンの共重合体であって、

(a) エチレン/ $\alpha$ -オレフィン(モル比)が50/50～5/95、

(b) ヨウ素価が2～40、

(c) デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10dl/g、 (d) X線による結晶化度が5%以下である防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体に関する。さらに詳しくは耐動的疲労性、耐熱性、耐オゾン性、低温特性などに優れた防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(以下、単に高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体という)に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン・プロピレン・ジエン系共重合体は、その耐熱性、耐オゾン性が良好なことから、自動車工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建材用品、ゴム引布等のゴム製品、およびポリプロピレン、ポリスチレン等へのプラスチックブレンド用材料として広く用いられている。しかしながら、この共重合体は耐動的疲労性が劣るため、防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材などに使用するには不適である。一方、天然ゴムは耐動的疲労性に優れるものの耐熱性、耐オゾン性に劣るという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、エチレン、高級 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンの共重合体であって、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性に優れ、しかも耐屈曲性などの動的特性に優れた防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン、炭素数6～20の高級 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンの共重合体であって、(a) エチレン/ $\alpha$ -オレフィン(モル比)が50/50～5/95、(b) ヨウ素価が2～40、(c) デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～10dl/g、(d) X線による結晶化度が5%以下である防振ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体である。

【0005】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を構成する高級 $\alpha$ -オレフィン成分は炭素数が6～20の $\alpha$ -オレフィンであり、具体的にはヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、ウンデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などを例示することができる。

【0006】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を構成する非共役ポリエン成分としては、具体的には5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどを例示することができる。

【0007】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体において、共重合体を構成するエチレン/ $\alpha$ -オレフィン(モル比)は50/50～5/95、好ましくは60/40～10/90、特に好ましくは65/35～15/85の範囲である。共重合体の組成は $^1\text{C-NMR}$ 法により測定することができる。

【0008】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体において、共重合体のヨウ素価は2～40、好ましくは5～30の範囲である。この特性値は、本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を硫黄あるいは過酸化化合物を用いて加硫する場合の目安となる値である。

【0009】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体において、デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.0～10dl/g、好ましくは1.5～6dl/gの範囲である。この特性値は本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体の分子量を示す尺度であり、他の特性値と結合することにより、前述の優れた性質の共重合体の提供に役立っている。

【0010】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体はマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有するチタン触媒成分(i)および有機アルミニウム触媒成分(ii)から形成される触媒成分の存在下にエチレン、炭素数6～20の $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンを共重合させることにより製造される。共重合に際して触媒成分、共重合条件、その他の共重合体製造の条件は、本発明の共重合体が前記(a)～(d)で示した範囲の特性値を持つように任意に選択設定することができる。

【0011】本発明の共重合体の製造に用いられるチタン触媒成分(i)は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有するもので、マグネシウム/チタン(原子比)は通常1より大きく、好ましくは3～50、特に好ましくは6～30、またハロゲン/チタン(原子比)は通常1より大きく、好ましくは4～100、特に好ましくは6～40の範囲である。また、チタン触媒成分(i)中には、触媒合成段階で使用した電子供与体が含まれていてもよく、電子供与体/チタン(モル比)は好ましくは0.1～1.0、特に好ましくは0.

2～6の範囲である。チタン触媒成分(i)の比表面積は、通常 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは約 $40\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは約 $100\sim800\text{m}^2/\text{g}$ である。通常、常温におけるヘキサン洗浄のような手段では、チタン触媒成分(i)からチタン化合物は脱離しない。チタン触媒成分(i)のX線スペクトルは、触媒調製に用いた原料マグネシウム化合物に関係なく、マグネシウム化合物に関して微結晶化された状態を示すか、またはマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べて、非常に微結晶化された状態にあるのが好ましい。

また前記必須成分および電子供与体の他に、他に元素、金属、官能基などを含んでもよく、さらに有機または無機の希釈剤で希釈されていてもよい。

【0012】このようなチタン触媒成分(i)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電子供与体およびチタン化合物の相互接触によって得られるが、場合によっては、他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することもできる。

【0013】このようなチタン触媒成分(i)を製造する方法としては、例えば特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-40094号、同55-135102号、同55-152710号、同56-135106号、同56-811号、同56-11908号、同5-18606号、同58-83006号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138707号、同58-138708号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号、同60-23404号、同61-21109号、同61-37802号、同61-37803号などの各公報に開示された方法に準じて製造することができる。これらチタン触媒成分(i)の調製方法の数例について、以下に簡単に述べる。

【0014】(1)マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、粉碎助剤などの存在下または不存在下で、粉碎または粉碎することなく、電子供与体および/または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、または予備処理せずに得られた固体と、反応条件下に液相をなすチタン化合物とを反応させる。ただし、上記電子供与体を少なくとも一回は使用するのが好ましい。

(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状チタン複合体を析出させる。

(3)上記(2)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。

(4)上記(1)または(2)で得られるものに、電子供与体およびチタン化合物を反応させる。

【0015】(5)マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物とを、電子供与体、粉碎助剤などの存在下または不存在下で、チタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体および/または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、または予備処理せずに得られた固体を、ハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する。ただし、上記電子供与体を少なくとも一回は使用するのが好ましい。

(6)上記(1)～(4)で得られる化合物をハロゲン、ハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する。

(7)金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウムおよびハロゲン含有アルコールの接触反応物を、多価カルボン酸エステルおよびチタン化合物と接触させる。

(8)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、多価カルボン酸エステル、チタン化合物またはハロゲン含有炭化水素と反応させる。

これらの調製法の中では、液状のハロゲン化チタンを使用したもの、およびチタン化合物使用後あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

【0016】前記チタン触媒成分(i)の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有するか、または有しないマグネシウム化合物である。還元能を有するものの例としては、マグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシ塩化マグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウムなどとの錯化合物の形で用いることもでき、また液体状態であっても、固体状態であってもよい。

【0017】一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリーロキシマグネシウムハライド；エト

キシマグネシウム、イソプロボキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

【0018】これらの還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したもの、あるいは触媒成分の調製時に誘導したものであってもよく、例えば還元能を有するマグネシウム化合物をポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させることにより還元能を有しないマグネシウム化合物に変化させてもよい。また、マグネシウム化合物は、他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。

【0019】これらの中で好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

【0020】チタン触媒成分(i)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通、 $Ti(OR)_gX_{4-g}$  ( $R$ は炭化水素基、 $X$ はハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$ )で示される4価のチタン化合物が好適である。具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(Oisoc_4H_9)_3Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(On-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいのはハロゲン含有チタン化合物、特に好ましいのは四塩化チタンである。これらのチタン化合物は単体で用いてもよいし、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

【0021】チタン触媒成分(i)の調製時には電子供与体を用いてもよく、その電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランのような含酸素電子供

与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを用いることができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有する炭素数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチルなどのモノカルボン酸エステル類；マロン酸ジブチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、 $n$ -ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、2-アリルマロン酸エチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジ- $n$ -ブチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジ- $n$ -ブチル、メチルコハク酸ジエチル、エチルコハク酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、フマル酸ジイソオクチル、イタコン酸ジ- $n$ -ブチル、シトラコン酸ジメチル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチル- $n$ -ブチル、フタル酸ジ- $n$ -プロピル、フタル酸- $n$ -ブチル、フタル酸イソブチル、フタル酸ジ- $n$ -ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ- $n$ -オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタレンジカルボン酸ジイソブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのジカルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリリン、フタリド、炭酸エチレンなどの環状エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、ア

ニス酸クロリドなどの炭素数2~15のサンハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソアミルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル類アミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリルベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルなどのP-O-C結合を有する有機リン化合物；ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類などをあげることができる。

【0022】前記例示のような諸方法で得られるチタン触媒成分(i)は、反応終了後、液状の不活性化炭化水素で十分に洗浄することによって精製できる。この目的に使用される不活性化炭化水素としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、n-ドデカン、灯油、流動パラフィンのような脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、サイメンのような芳香族炭化水素；クロルベンゼン、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを例示できる。

【0023】前記有機アルミニウム化合物触媒成分(i)としては、次のようなものがある。

(1) 少なくとも分子内に1個以上のアルミニウム-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式  $R^1_m Al(OR^2)_n H_p X_q$

(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン、mは $0 \leq m \leq 3$ 、nは $0 \leq n \leq 3$ 、pは $0 \leq p \leq 3$ 、qは $0 \leq q \leq 3$ の数であり、 $m+n+p+q=3$ である。)、(2) 一般式  $M^1 Al R^1$

(ここで、 $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^1$ は前記と同じである。) で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などをあげることができる。

【0024】前記(1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式  $R^1_m Al(OR^2)_n$

(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)、一般式  $R^1_m Al X_n$

(ここで、 $R^1$ は前記と同じ、Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)、一般式

$R^1_m Al H_n$

(ここで、 $R^1$ は前記と同じ、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)、一般式

$R^1_m Al(OR^2)_n X_q$

(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ、Xはハロゲン、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+q=3$ である。) で表されるものを例示できる。

【0025】前記(1)に属するアルミニウム化合物として、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1_m Al(OR^2)_n$  で表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ジブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドのようなアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどをあげることができる。

【0026】前記(2)に属する化合物としては、 $LiAlEt_4$ 、 $LiAl(C_2H_5)_4$ などを例示できる。また、(1)に類似するアルミニウム化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物としては、例えば  $(C_2H_5)_2 Al O Al(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 Al O Al(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 Al N(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$ 、などを例示できる。これらの中では、特にトリアルキルアルミニウムおよび上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムが好ましい。

【0027】本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体の重合に際しては、電子供与体を触媒成分(i)および(ii)とともに使用することが可能である。このような

電子供与体としては、例えばアミン類、アミド類、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、スチピン類、アルシン類、ホスホルアミド類、エステル類、チオエーテル類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、アルコール類、アルコキシ（アリーロキシ）シラン類、有機酸類および周期律表の第1族ないし第4族に属する金属のアミド類および塩類などをあげることができる。塩類は、有機酸と触媒成分 (i) として用いられる有機金属化合物との反応によって共重合体生成過程で形成させることもできる。

【0028】これらの電子供与体の具体例としては、例えばチタン触媒成分 (i) に含有されてもよい電子供与体として先に例示したものから選ぶことができる。また、一般式  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (式中、 $R$ 、 $R'$  は炭化水素基、 $0 \leq n < 4$ ) で表わされるアルコキシ（アリーロキシ）シラン化合物を重合に際して触媒成分 (i) および (ii) と併用することができる。より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジエトキシシラン、 $t$ -アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス- $o$ -トリルジメトキシシラン、ビス- $m$ -トリルジメトキシシラン、ビス- $p$ -トリルジメトキシシラン、ビス- $p$ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $t$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $i$ s- $o$ -ブチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ビニルアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどがあげられる。

【0029】本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン系共重合体の

重合に不活性化炭化水素溶媒を用いることができる。重合に用いられる不活性化炭化水素溶媒としては、プロパン、ブタン、 $n$ -ペンタン、イソペンタン、 $n$ -ヘキサン、イソヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、イソオクタン、 $n$ -デカン、 $n$ -ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素；メチレンクロリド、エチルクロリド、エチレンクロリド、クロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素などを例示することができ、中でも脂肪族炭化水素、特に炭素数4~12の脂肪族炭化水素が好ましい。

【0030】重合温度は適宜に選択でき、好ましくは約20~約200℃、一層好ましくは約50~約180℃程度、圧力も適宜に選択でき、大気圧ないし約100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは大気圧ないし約50 kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は回分式、反連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。分子量の調節は、重合温度、触媒成分の使用割合などの重合条件を変えることによってある程度調節できるが、重合系中に水素を添加するのが最も効果的である。

【0031】上記の重合によって得られる本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン系共重合体は耐動的疲労性、耐熱性、耐オゾン性、低温特性等、中でも耐動的疲労性に優れており、特に樹脂改質材、各種ゴム製品へ応用した場合、その特性を最大限に発揮するため、防振ゴム、ゴムローラー、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用の重合体として用いる。

【0032】樹脂改質材としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等の改質材として用いることができる。これらの樹脂に本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン系共重合体を添加すると、耐衝撃性、耐ストレスクラック性を飛躍的に向上させることができる。

【0033】各種ゴム製品は一般に加硫状態で用いられるが、本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン系共重合体も加硫状態で用いられ、さらにその特性を発揮する。本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン系共重合体を防振ゴム、ゴムローラー、ベルトまたはタイヤ振動部のカバー材として用いる場合、加硫物は通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴムを一度調製し、次いでこの配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行うことにより製造される。加硫方法としては、加硫剤を使用して加熱する方法、および電子線を照射する方法のどちらを採用してもよい。

【0034】加硫の際に使用される加硫剤としては、イオウ系化合物および有機過酸化物をあげることができる。イオウ系化合物としては、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィ



ド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどを例示でき、なかでもイオウの使用が好ましい。イオウ系化合物は本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の割合で使用される。有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシ-3,ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロペルオキシドなどを例示できるが、なかでもジクミルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンの使用が好ましい。有機過酸化物は本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル部、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル部使用する。

【0035】加硫剤としてイオウ系化合物を使用するときは加硫促進剤の併用が好ましい。加硫促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-ホルキノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジル-ジスルフィドなどのチアゾール系；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリル・バイ・グアニド、ジフェニルグアニジン・フタレートなどのグアニジン系；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのサンテート系；その他亜鉛華などをあげることができる。これら加

硫促進剤は高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の割合で使用される。

【0036】加硫剤として有機過酸化物を使用するときは加硫助剤の併用が好ましい。加硫助剤としては、硫黄、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系；ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系；その他マレイミド系；ジビニルベンゼンなどが例示される。このような加硫助剤は使用する有機過酸化物1モルに対して1/2~2モル、好ましくは約等モル使用する。

【0037】加硫方法として加硫剤を使用せず、電子線を使用する場合は、後述する成形された未加硫の配合ゴムに0.1~10MeV(メガエレクトロンボルト)、好ましくは0.3~2MeVのエネルギーを有する電子を吸収線量が0.5~35Mrad(メガラッド)、好ましくは0.5~10Mradになるように照射すればよい。このとき加硫剤としての有機過酸化物と併用して加硫助剤を使用してもよく、その量は本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル部、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル部配合する。

【0038】未加硫の配合ゴムは次の方法で調製される。すなわちバンバリーミキサーのようなミキサー類により高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体、充填剤、軟化剤を80~170℃の温度で3~10分間混練した後、オープンロールのようなロール類を使用して、加硫剤、必要に応じて加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の配合ゴムを調製する。

【0039】このように調製された配合ゴムは押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入し、150~270℃の温度で1~30分間加熱するか、あるいは前記した方法により電子線を照射することにより加硫物が得られる。この加硫の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いずに実施してもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチームなどの加熱槽を用いることができる。もちろん、電子線照射により加硫を行う場合は加硫剤の配合されない配合ゴムを用いる。

【0040】以上のようにして製造されたゴム加硫物は、そのもの自体で防振ゴム、タイヤ振動部のカバー材、ゴムロールまたはベルトとして用いられる。

【0041】

【発明の効果】本発明の振動ゴム、ゴムロール、タイヤ振動部のカバー材、ベルトまたは樹脂改質材用の高級 $\alpha$

ーオレフィン系共重合体は、耐動的疲労性、耐熱性、耐オゾン性、耐候性、低温特性等、特に耐動的疲労性に優れている。

#### 【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

＜チタン触媒成分の調製＞市販の塩化マグネシウム（水分 0.2%）95.3g、n-デカン 488ml および 2-エチルヘキサノール 464.5ml を 130℃ で 2 時間加熱反応を行い、均一溶液とした後、安息香酸エチル 22.88ml を添加する。この均一溶液を -20℃ に保持した四塩化チタン 4 liter に 20 分で攪拌下滴下後、さらに -20℃ で 1 時間攪拌した。徐々に昇温し、80℃ に到達後、さらに安息香酸エチル 48.6ml を加え、80℃ で 2 時間攪拌した。ろ過により固体物質を採取し、これを 4 liter の四塩化チタンに再び懸濁させ、90℃ で 2 時間攪拌した後、ろ過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサンで十分洗浄した。チタン触媒成分中 20 には、原子換算でチタン 3.6 重量%、塩素 59.0 重量%、マグネシウム 17.0 重量%、安息香酸エチル 15.0 重量% を含むものであった。

【0043】＜重 合＞攪拌翼を備えた 4 liter ガラス製重合器を用いて、連続的にエチレン、ヘキセン-1、エチリデンノルボルネン（ENB）の共重合を行った。すなわち、重合器上部からヘキセン-1 を毎時 1.4 l

iter、ENB を毎時 0.5 liter、前記チタン触媒成分のデカンスラリー溶液を、重合器内のチタン濃度が 0.15 mmol/l、トリイソブチルアルミニウムを重合器内のアルミニウム濃度が 0.75 mmol/l となるように重合器内に連続的に供給し、一方重合器下部から重合器内の重合液が常に 2 liter になるように連続的に抜きだした。

【0044】また、重合器上部からエチレンを毎時 40 liter、水素を毎時 2 liter の速度で供給した。反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより 50℃ で行った。上記条件で共重合反応を行うとヘキセン-1・エチレン・ENB 共重合体を含む重合反応混合物が得られた。

【0045】次に、重合器下部から抜きだした重合溶液にメタノールを少量添加して重合反応を停止させ、大量のメタノール中に投入して生成共重合体を析出させた。得られた共重合体を 100℃ で一昼夜減圧乾燥した。共重合体は毎時 205 g の速度で得られた。<sup>13</sup>C-NMR で測定した共重合体のエチレンとヘキセン-1 のモル比（エチレン/ヘキセン-1）は 25/75、デカリン中 135℃ で測定した極限粘度 [η] は 2.1 dl/g、ヨウ素価（IV）は 8.7 であった。

#### 【0046】実施例 2～5

実施例 1 と同様に、モノマーおよび重合条件を変えて行った結果を表 1 に示す。

#### 【0047】

#### 【表 1】

表 1

	Ti 濃度 mmol/l	Al 濃度 mmol/l	AE 濃度 mmol/l	エチレン l/hr	水素 l/hr	α-オレフィン l/hr	ENB l/hr	温度 ℃	ポリマー 収量 g/hr	エレン/α-オレ フィン(モル比)	[η] dl/g	IV
						(ヘキセン-1)						
実施例 1	0.15	7.5	—	50	2	1.4	0.5	50	205	25/75	2.1	8.7
実施例 2	0.15	7.5	—	60	—	1.4	0.5	50	152	32.2/67.8	3.1	7.7
実施例 3	0.15	7.5	—	80	—	1.4	0.5	50	270	31.4/68.6	3.2	8.0
						(オクテン-1)						
実施例 4	0.15	7.5	2.5	50	—	1.3	0.6	60	191	27.5/72.5	3.0	8.2
						(デセン-1)						
実施例 5	0.20	10.0	—	40	—	1.4	0.6	40	172	28.8/71.2	4.0	6.3

Al：トリイソブチルアルミニウム、AE：イソアミルエーテル

#### 【0048】実施例 6

実施例 2 で製造した共重合体を用いて、表 2 に従い、8 インチオープンロールにより混練し、未加硫の配合ゴムを得た。この配合ゴムを 160℃ に加熱されたプレスにより 30 分間加熱し加硫シートを作成した。このシートにより JIS K 6301 に従い、破断点応力（T<sub>b</sub>）および破断点伸び（E<sub>b</sub>）を測定した。あわせて

100℃、70 時間の老化試験を行い耐熱老化性を調べた。また JIS の規定に従い、硬度 H<sub>s</sub>（JIS A）を測定した。さらに JIS K 6301 に従って屈曲試験を行い、2 から 17 mm 成長に達する屈曲回数を調べた。それらの結果を表 3 に示す。

#### 【0049】

#### 【表 2】

表2

組 成 物	配合割合 (重量%)
高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体	100.0
ステアリン酸	1.0
亜鉛華	5.0
ISAF・カーボン 1)	40.0
ナフテン系オイル 2)	10.0
加硫促進剤A 3)	0.50
加硫促進剤B 4)	1.50
硫 黄	1.00

- 1) : 旭80 : 旭カーボン社製、商品名  
 2) : サンセン4240 : サンオイル社製、商品名  
 3) : サンセラーM : 三新化学社製、商品名  
 4) : サンセラーTT : 三新化学社製、商品名

## 【0050】実施例7

実施例6において、実施例2で製造した共重合体の代わりに実施例4で製造した共重合体を用いた以外は実施例6と全く同様に行った。結果を表3に示す。

## 【0051】実施例8

実施例6において、実施例2で製造した共重合体の代わりに実施例5で製造した共重合体を用いた以外は実施例6と全く同様に行った。結果を表3に示す。

## 【0052】比較例1

実施例2で製造した共重合体の代わりにEPDM (三井EPT 3045、三井石油化学工業(株)製、商標)を用いた以外は実施例6と全く同様に行った。結果を表3に示す。

## 【0053】

【表3】

表 3

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
常 態				
引張強さ $T_b$ (kg/cm <sup>2</sup> )	127	109	135	145
伸 び $E_b$ (%)	500	510	500	480
スプリング硬さ $H_s$ JIS A硬度	54	53	53	60
耐熱老化性				
引張強さ保持率 $A_n(T_b)$ (%)	93	90	92	85
伸び保持率 $A_n(E_b)$ (%)	79	81	76	70
硬さ変化	+5	+4	+4	+4
耐動的疲労性: デマッチャーテスト				
亀裂成長迄の回数 (回)	$>10 \times 10^4$	$>10 \times 10^4$	$>10 \times 10^4$	$10^3$

## 【0054】実施例9

ポリプロピレン (三井石油化学工業(株)製、ハイポールJ 700、商標) 80重量部、実施例2で製造した高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体20重量部、および2,6-ジターシャリブチル-4-メチルフェノール0.1重量部を190℃で3分間、B型バンバリーミキサー

(神戸製鋼所製)により混練後、オープンロールでシート出した。これを角ペレタイザー (朋来鉄工社製) でペレット化し、射出成形に供し、150×120×2mmのシートを成形した。射出成形条件は以下の通りである。

射出一次圧 1000 kg/cm<sup>2</sup>、サイクル5秒  
 保持二次圧 800 kg/cm<sup>2</sup>、サイクル5秒  
 射出速度 40 mm/sec

樹脂温度

230℃

【0055】このシートからJIS K 6758に規定する方法で降伏点応力(YS)および破断点伸び(EL)を測定し、さらにASTM D256に従い23℃の雰囲気下でアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表4に示す。

【0056】比較例2

実施例2で製造した高級 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を使用する代わりに、ポリプロピレンをそのまま射出成形に供した以外は、実施例9と全く同様に行った。結果を表4に示す。

【0057】

【表4】

表4

	実施例9	比較例2
降伏点応力YS (kg/cm <sup>2</sup> )	300	360
破断点伸びEL (%)	680	700
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	9	3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**